

Japanese Patent Publication No. 45-025966

(Issued on August 27, 1970)

Japanese Patent Application No. 42-039928

(Filed on June 23, 1967)

Title: METHOD FOR NITRIDING CHROME-NICKEL STEEL

Applicant: TOKYO SHIBAURA ELECTRIC CO., LTD.

<Line 13 on upper-left column to line 10 upper-right
column in page 2>

According to the present invention, when final finish machining of a material to be gas-nitrided, which comprises chrome-nickel steel, is ended, polymer coating containing chlorine is applied to the material and dried in order to suppress growth of an oxide layer on the material. The gas nitriding treatment is performed as follows: The material with thereon the polymer coating containing chlorine is placed into a vessel for gas nitriding treatment. Thereafter, nitrogen, argon or ammonia gas is introduced into the vessel, and the vessel is heated to 300 to 350°C to generate mainly chlorine and hydrogen by thermal decomposition of the polymer containing chlorine of the applied coating. The surface of the material to be processed is cleaned with the generated chlorine and hydrogen, and then nitrided.

The polymer containing chlorine includes polyvinyl chloride, polyethylene chloride and polyvinylidene chloride.

1

2

⑤含クロム・ニッケル鋼の窒化処理方法

②①特 願 昭42-39928

②②出 願 昭42(1967)6月23日

②③発 明 者 勝田実

川崎市小向東芝町1東京芝浦電気
株式会社中央研究所内

同 吉本三則

同所

②④出 願 人 東京芝浦電気株式会社

川崎市堀川町72

代 表 者 土光敏夫

代 理 人 弁理士 井上一男

図面の簡単な説明

第1図はこの発明において使用されるポリ塩化ビニールの加熱に伴う重量減少率の変化を示す線図、第2図はこの発明の窒化処理を施して得られた窒化18-8ステンレス鋼表面層部断面を250倍率に拡大して示す顕微鏡写真図、第3図は従来の方法によつて得られた窒化18-8ステンレス鋼表面層部断面を250倍率に拡大して示す顕微鏡写真図である。

発明の詳細な説明

この発明は含クロム・ニッケル鋼のガス窒化処理方法に係り、とくにこれら鋼材の表面に形成され均一な窒化層の生成を阻害する不動態被膜を除去したのち窒化処理を施す含クロム・ニッケル鋼の窒化処理方法に関する。

含クロム・ニッケル鋼からなり高い硬さの表面層ないし耐摩耗性が要求される機器構成部品にあつては、窒化処理により表面を硬化し耐摩耗性を付与する方法が有効である。

この種の鋼材への窒化処理の適用は、クロムを含有するので理論的にはきわめて容易であり、窒化処理により、(1)非常に高い硬さの表面層が生成する、(2)疲労強さが増大する、(3)耐かじり性が向上する、(4)耐食性が向上する、(5)摩擦係数が減少

し耐摩耗性が向上する、(6)高温における表面層の軟化抵抗が増大する、など種々の性能の向上が認められる。

しかしこの種の鋼材にあつては主としてクロム・ニッケルなどの酸化物からなる化学的に安定で緻密な表面被膜が形成しやすく、このような被膜が存在している表面状態のままでは満足すべき窒化層を生成させることは困難である。

従来、含クロム・ニッケル鋼などの被処理材のガス窒化処理方法には(1)被処理材をたとえば塩酸水溶液ないし塩酸・過酸化水溶液など酸性溶液中に浸せきしたのち窒化処理する方法、(2)被処理材をたとえば濃硫酸溶液中に塩酸を添加して発生する塩酸蒸気中など腐食性ガス中に封入したのち窒化処理する方法、(3)被処理材をたとえばアンモニアを分解して発生する水素気中など還元性雰囲気中に封入したのち窒化処理する方法などが採用されているが、いずれも作業性、経済性ないし清浄化処理効果などに関して充分な方法とはいえない。

また、米国特許第3140205号に提案されているように窒化処理炉において被処理材を塩化ビニールを収容した容器の中間点に配置したのち加熱してポリ塩化ビニールのふん囲気をつくり、このふん囲気中に被処理材を曝し、つぎに窒素ガスを送入して窒化処理を行う方法がある。

しかしながら、この方法では塩化ビニールのくん蒸効率が悪く、かつ分解時に発生した塩化水素ガスがアンモニアガスと反応してガス排出系路の低温部に多量の塩化アンモニアが凝集し窒化作業が不適当となるばかりでなく複雑な形状のものに均一に窒化処理を施すことができない欠点がある。また塩化ビニールを収容する容器が必要となるために窒化処理炉が大型になりかつ複雑となる欠点がある。さらに必要以上に塩化ビニールを分解させることから加熱処理中に多量の炭素の残さいがあるので窒化浸透層が不均一になる。

この発明はかかる点に鑑みなされたもので、含クロム・ニッケル鋼からなる被処理材の表面に生

成する酸化被膜の成長を抑制し、ガス窒化処理にあつては、均一な窒化層が生成するような清浄な表面状態を現出する保護および清浄化処理を施したのち窒化処理し均一な窒化膜を得る方法を提供することを目的とする。

すなわち、この発明はクロムおよびニッケルを含有する鉄基合金表面に塩素含有重合体被膜を被着し、つぎに非酸化性ふん囲気中で加熱して生じる塩素含有重合体塗膜の熱分解生成ガスの化学作用により前記鉄基合金表面の清浄を行い、つぎに前記清浄面に窒化処理を施すことを特徴とする含クロム・ニッケル鋼の窒化処理方法である。

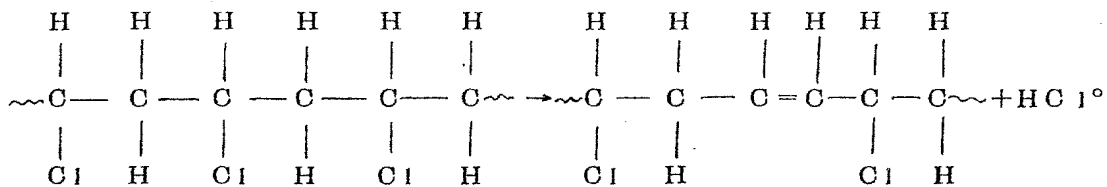
この発明においては含クロム・ニッケル鋼からなる被ガス窒化処理材の最終機械仕上加工終了時に塩素含有重合体塗料を塗布乾燥して被処理材表面の酸化被膜の成長を抑制し、かつガス窒化処理にあつては、まず塩素含有重合体被膜を有する※

※被処理材をガス窒化処理容器内に装入後、容器内を窒素、アルゴンないしアンモニアガス雰囲気として、300～350℃に加熱して塗布被膜を形成している塩素含有重合体の熱分解により発生する主として塩素および水素により被処理材の表面を清浄化したのち窒化処理を施すことを特徴とするものである。

塩素含有重合体としてはポリ塩化ビニル、塩化ポリエチレン、ポリ塩化ビニリデンなどを適用する。

この発明において使用する塩素含有重合体の熱分解過程をポリ塩化ビニルについて説明する。

ポリ塩化ビニルの熱分解は、まずポリマー中の最も弱い結合であるC-Cl結合が分離し次いでC-H結合からHが分離し、次式に示す分解反応を継続し、



この熱分解は350℃以下で生ずるというのが定説である。そこで熱分解によつて生じたHとClは被処理材の表面に付着した酸化物を還元しかつ浸食するために後述する窒化処理工程を容易にする。

この発明の適用に採用したポリ塩化ビニル系塗膜のうちの2種類を取り出し窒素気中で約100℃/時間の速度で加熱した際の重量減少率と温度との関係を第1図曲線1および2にそれぞれ示す。第1図から明らかなようにこの発明によるポリ塩化ビニル塗膜は約210～250℃より熱分解を開始し、300℃では重量減少率は50～60%に達することを検証している。この現象は塩化ポリエチレン、ポリ塩化ビニリデンについてもほぼ同様なことが認められる。ここで被処理材に塗布する塩素含有重合体の塗膜の膜厚はうすい方が望ましく、厚くすればそれだけ分解ガス量が多くなり窒化炉内を汚染するばかりでなく炭素の残さ

次にこの発明を1実施例について詳しく説明する。

まずニッケル(Ni)8.41%、クロム(Cr)18.54%を含有する鉄基合金を基体とし、1000～1100℃に加熱して溶体化処理を施行し、所定の形状に荒削り機械加工し空気中で歪取り焼鈍処理を施行し、次いで仕上代0.10mm以下の精密仕上機械加工をする。精密仕上機械加工終了後はあらかじめ人為的に不均一な酸化被膜を形成させたのち基体の被窒化処理面にポリ塩化ビニル(PVC)系塗料(日本油脂K・K高田A/C)を通常の使用状態より2～6倍に希釈して塗布する。このような塗膜の形成により、まず基体の被窒化処理面の酸化や汚染が防止抑制される。

窒化処理を開始するに当つてはまずPVC塗膜を有する基体を窒化処理炉に装入し、該炉内をアンモニアガス雰囲気として、300～350℃に加熱し約1時間保持する。300～350℃の加熱によりPVC塗膜は熱分解し、生成ガスにより

5

被処理材表面の清浄が行われる。窒化処理炉内のガスを一度窒素ガスに置換し、以後は常用のガス窒化処理に移行する。すなわち、温度がほぼ350℃に達したときN₂あるいはArガスを送り温度が約500℃になるまで送入をつづける。ついでN₂あるいはArの供給を停止し温度を約550℃に上げ別のタンクから分解NH₃を送つて発生機のN₂を発生させて炉内に送り約20時間窒化処理をする。

窒化処理炉内のガスを一度窒素ガスで置換するのは、PVCの熱分解雰囲気としてアンモニアガスを使用する場合に、ガス排出系路の低温部に塩化アンモニアが凝集するのを防止するためである。

このようにして得られた鉄基合金の窒化層の断面を第2図に示す。

第2図中3は鉄基合金の母体層、4は窒化処理された窒化浸透層、5は顕微鏡撮影時における埋込用樹脂層を示す。

また、比較のために被処理材をポリ塩化ビニル入り容器の中間点に配置して加熱処理しついで窒化処理した従来の方法による窒化処理された鉄基合金の窒化層の断面を第3図に示す。第3図中6は鉄基合金の母体層、7は窒化処理された窒化浸透層、8は顕微鏡撮影時における埋込用樹脂層を示す。

第2図および第3図から明らかなようにこの発明によつて窒化処理された窒化処理浸透層4は基体表面にあらかじめ人為的に形成された不均一な酸化被膜が存在したにもかかわらず均一に生成されているのに対して、従来の方法によつて窒化処理された窒化処理浸透層7は基体表面にあらかじめ人為的に形成された不均一な酸化被膜の影響がそのまま反映し不均一になっていることが認められる。

上に述べた例においては基体のオーステナイト鋼として、Ni 8.41%、Cr 18.54%を含有する鉄基合金を用いたが、NiおよびCrを含有する種々のオーステナイト鋼およびこれらに適量のモリブデン(Mo)、タングステン(W)、銅

6

(Cu)、アルミニウム(Al)、ニオブ(Nb)、タンタル(Ta)、チタン(Ti)などを含有するオーステナイト鋼についても適用できることは言うまでもない。

5 また上に述べた例においては溶体化処理及び歪取り焼鈍処理を施行したが、これらの熱処理は省略してもよい。また歪取り焼鈍に際しては空気中だけでなく不活性ないし還元性ガス雰囲気中でもよいことはいうまでもない。またPVCの熱分解と、熱分解生成ガスによる被窒化処理品の清浄をアンモニアガス雰囲気中で実施したが、アンモニアガス雰囲気中に限らず窒素ガスあるいはアルゴンガス雰囲気中でもよく、さらにアンモニアガスとこれら不活性ガスの混合ガス雰囲気中でもよいことを実証している。

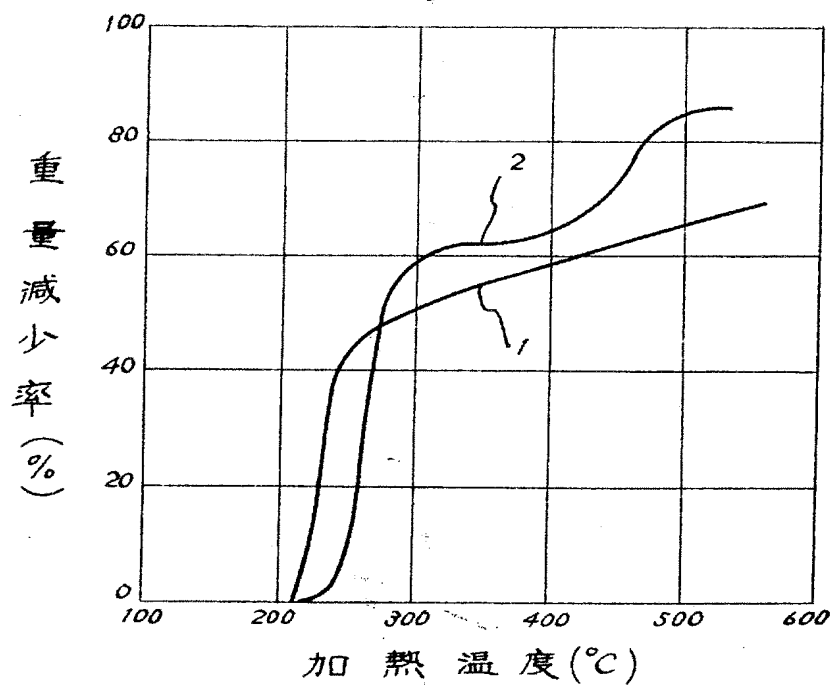
なお、この発明にかかる表面清浄化処理方法は、ガス窒化処理の前処理方法に限らず、可変雰囲気中で含クロム・ニッケル鋼を処理する種々の表面処理の施行にあたつて、前処理としての表面清浄化処理方法としても適用できる。

以上述べたようにこの発明によれば、精密仕上機械加工を終了した被窒化処理表面を塩素含有重合体の塗膜で被覆保護し、その後の酸化物形成や種々の汚染は防止、抑制され、最終機械加工から窒化処理に至るまでの時間的経緯に制約されない。また塗膜自身の熱分解により清浄作用が行われるので、この発明による清浄化処理方法はその作業性に関しても従来の方法に較べてきわめて卓越した方法であり、清浄作用の効率も高く、均一な窒化膜を得ることができる。

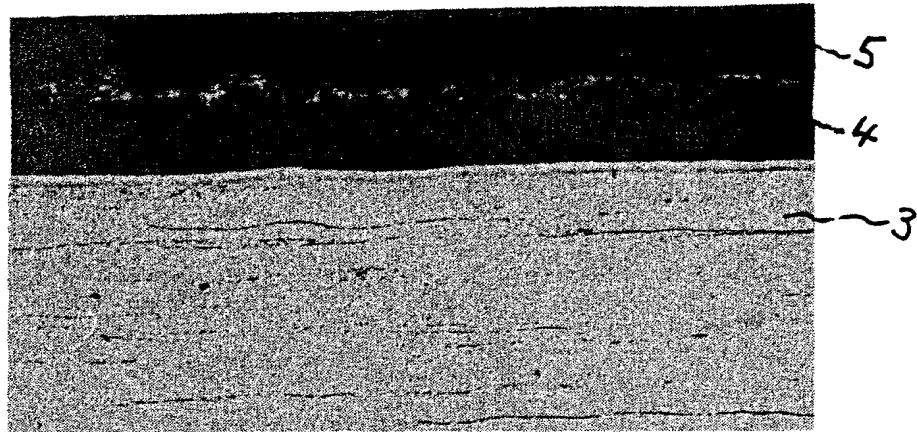
特許請求の範囲

1 クロムおよびニッケルを含有する鉄基合金表面に塩素含有重合体塗膜を被着し、つぎに非酸化性雰囲気中で加熱して生じる塩素含有重合体塗膜の熱分解生成ガスの化学作用により前記鉄基合金表面の清浄を行い、つぎに前記清浄面に窒化処理を施すことを特徴とする含クロム・ニッケル鋼の窒化処理方法。

才 1 四



第2図



第3図

